

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292682

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08L 15/00
C08F 8/00
C08K 5/13
C08K 5/3435

(21)Application number : 2002-096699

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : TANAKA YASUSHI
KITAHAARA SHIZUO

(54) POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition which comprises a cyclized conjugated diene polymer and a modified polymer thereof, is used for coating applications, such as paints, ink, and primers or the like and improved in storage stability, especially, in color stability.

SOLUTION: The polymer composition is prepared by incorporating (C) a compound having a 2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl group in (A) the cyclized conjugated diene polymer or (B) its modified polymer. By further incorporating (D) a phenol compound into the composition, the composition having storage stability excellent even from an antigelling viewpoint is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292682

(P2003-292682A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 15/00		C 0 8 L 15/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13	
5/3435		5/3435	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-96699 (P2002-96699)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田中 靖司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 北原 静夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 100092934

弁理士 塚脇 正博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 塗料、インキ、プライマーなどのコーティング用途等に使用される、保存安定性、特に色相安定性が改良された環化共役ジエン重合体およびその変性重合体の組成物を提供すること。

【解決手段】 環化共役ジエン重合体 (A) またはその変性重合体 (B) に、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物 (C) を含有させる重合体組成物。さらにフェノール系化合物 (D) を含むことでゲル化防止の面からも優れた保存安定性を有する重合体組成物となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環化共役ジエン重合体(A)またはその変性重合体(B)に、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物(C)を含有させてなる重合体組成物。

【請求項2】 さらにフェノール系化合物(D)を含む請求項1記載の組成物。

【請求項3】 変性重合体(B)が、カルボキシル基変性または水酸基変性重合体である請求項1又は2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環化共役ジエン重合体またはその変性重合体と安定剤とを含有する保存安定性に優れた組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】天然ゴムや合成イソプレンゴムなどのイソプレン系ゴムは、酸触媒の存在下で容易に環化されることが知られている。また、そのようにして得られた環化重合体は、原料ゴムとは異なる物性を生かして、電気絶縁材料、塗料、接着剤、ほか種々の用途に用いられ、その用途により適合するように変性を加えたカルボキシル基変性などの各種変性重合体も使用されている。

【0003】しかし、環化重合体は、原料ゴムよりも少ないがなお炭素-炭素不飽和結合を有し、酸触媒存在下での原料ゴムの環化反応の際に、重合体の酸化、分子鎖切断あるいは分子間架橋などの副反応が起こりがちである。そのような環化重合体製造時の副反応生成物等の混在や炭素-炭素不飽和結合の存在などに起因して、環化重合体またはその変性重合体の保存安定性は必ずしもよくなく、変色やゲル化等が起こるといった問題があり、各種用途への使用のために、その製造の際に安定剤が添加されることが多い。

【0004】そのような安定剤を添加する例としては、たとえば、マレイン化変性環化ポリイソプレンに2, 2-ジメチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)を配合したもの(特開昭59-13237号公報)、環化ポリイソプレンのマレイン化時に2, 4-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン(BHT)を添加するもの(特開昭58-152063号公報)、環化ポリイソプレンの製造時にフェノール系化合物を存在させるもの(特開昭61-163904号公報)等、フェノール系化合物を安定剤とするものが挙げられる。

【0005】しかしながら、これらフェノール系化合物からなる安定剤の添加による、環化共役ジエン重合体やその変性重合体の保存安定性の向上効果は、特に色相の点で十分とはいえず、更なる改善が求められていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したような従来技術の実情と問題点に鑑み、本発明の目的は、プライマ

一、塗料、インキなどコーティング材用途等に使用される環化共役ジエン重合体およびその変性重合体の、保存安定性、特に色相安定性を改良した組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、環化共役ジエン重合体およびその変性重合体の保存安定性、特に色相安定性の改良について鋭意検討を重ねた結果、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物が極めて優れた安定剤となることを見出し、これを含有せしめることにより上記目的が達成できることを知見して、本発明を完成するに至った。さらに、フェノール系化合物を併用することにより、ゲル化防止の面からも優れた保存安定性を有する組成物となることも見出した。

【0008】かくして、本発明によれば、環化共役ジエン重合体(A)またはその変性重合体(B)に、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物(C)(以下、「ピペリジル基を有する化合物」または「ピペリジル基含有化合物」ともいう。)を含有させてなる重合体組成物が提供される。また、本発明によれば、ピペリジル基を有する化合物(C)に加え、さらにフェノール系化合物(D)を含む重合体組成物が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の重合体組成物について詳細に説明する。

【0010】(環化共役ジエン重合体(A))環化共役ジエン重合体(A)(以下、環化物(A)ともいう。)の製造原料である共役ジエン重合体としては、共役ジエン単量体を公知の方法で重合したもの、または天然ゴムが用いられる。共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。これらの中でも1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましい。かかる共役ジエン単量体は、それぞれ単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0011】また、前記共役ジエン重合体は、前記共役ジエン単量体と共重合可能な単量体とを共重合したものでもよい。共役ジエン単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、クロロメチルスチレン、m-フルオロスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル化合物；プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのオレフィン系化合物；などが挙げられる。これらの

中でも芳香族ビニル化合物が好ましく、スチレン、 α -メチルスチレンがより好ましい。

【0012】前記の共役ジエン単量体と共重合可能な単量体の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、共役ジエン単量体の全使用量に対して60重量%以下、好ましくは45重量%以下である。

【0013】共役ジエン重合体の重量平均分子量は特に限定されない。GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法、標準ポリスチレン換算値）で測定した重量平均分子量は、5,000~1,000,000が好ましく、10,000~500,000がより好ましい。重量平均分子量が小さすぎると、例えば、本発明組成物を塗料へ配合した場合、該塗料の塗布対象物への付着性が劣る傾向がある。逆に大きすぎると組成物を溶液にしたときの粘度が高くなり、塗布工程でムラが出やすくなる場合がある。

【0014】環化物（A）は、公知の酸触媒（環化触媒）を用いて、前記共役ジエン重合体を環化させることにより製造される。具体的には、予め調製した共役ジエン重合体と酸触媒とを不活性溶媒中で接触させることにより製造される。

【0015】前記酸触媒としては、例えば、硫酸；モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのスルホン酸およびこれらの無水物、アルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化合物類；などが挙げられる。

【0016】環化反応に用いる不活性溶媒は特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの環状脂肪族炭化水素；などが挙げられる。これらの中でも沸点が70℃以上の炭化水素が好ましい。また、前記共役ジエン重合体の重合反応に用いられる溶媒をそのまま用いることもできる。この場合は、重合が終了した反応液に酸触媒を加えて、引き続いて該重合体を環化させる。

【0017】環化反応における反応温度、反応時間、酸触媒の使用量などは、目的とする環化率に応じて適宜決定すればよい。反応温度は20~200℃が好ましく、50~150℃がより好ましく、80~100℃が特に好ましい。反応時間は1~20時間が好ましく、2~15時間がより好ましく、3~10時間が特に好ましい。

【0018】環化物（A）の環化率、すなわちプロトン NMR 分析により共役ジエン重合体の環化反応前後にお

ける二重結合由来プロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100としたときの環化物中に残存する二重結合の割合を求め、計算式＝（100-環化物中に残存する二重結合の割合）により表される値は、30~95%であることが好ましい。より好ましくは50~90%、最も好ましくは55~85%である。

【0019】（変性重合体（B））本発明の変性重合体（B）は、公知の方法で環化物（A）へ極性基を導入して、該環化物（A）を変性したものである。環化物

（A）へ導入される極性基は、特に限定されないが、変性反応の容易性の観点からはカルボキシル基、水酸基が好ましい。かかる変性重合体（B）は、例えば、プライマー、塗料、インキなどのコーティング材用途のバインダーとして有用であり、塗布対象面へのコーティング材の密着性等を改善することができる。また、接着剤として使用されるとき、金属、ガラス、極性樹脂等の異種材料間の接着性を改善するものである。

【0020】カルボキシル基変性重合体は、例えば、環化物（A）に α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物をラジカル付加させることにより、また必要に応じて導入された酸無水物基を加水分解することにより得られる。

【0021】 α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物は、分子内にエチレン性の炭素-炭素不飽和結合を有し、該結合を構成する2つの炭素原子それぞれにカルボン酸基が結合し、それらが酸無水物構造を形成しているものであれば、特に限定されない。そのような α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸などが挙げられる。好ましくは無水マレイン酸である。

【0022】水酸基変性重合体は、例えば、環化物（A）に、水酸基と重合性不飽和結合とを有する化合物（以下、水酸基変性用化合物ともいう。）をラジカル付加させることにより得られる。

【0023】そのような水酸基変性用化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロキシアシルアルキルエステル類；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミドなどのヒドロキシル基を有する不飽和酸アミド類；

【0024】ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリコールモノエステル類；グリセロールモノ（メタ）アクリレートなどの不飽和酸の多価アルコールモノエステル類；などが挙げられ、これらの中でも、不飽和酸のヒドロキシアシルアルキルエステル類が好ましく、

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルがより好ましい。

【0025】環化物 (A) に α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物または水酸基変性用化合物を付加する方法は特に限定されず、一般にエン付加反応またはグラフト重合反応に分類される公知の反応条件を採用すればよい。通常、環化物 (A) と α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物または水酸基変性用化合物とを溶媒の存在下または不存在下 (固相反応) に、ラジカル発生剤の存在下、またはラジカル発生剤の不存在下に加熱することによって、容易に付加することができる。

【0026】この付加反応で使用される溶媒としては、例えば、前述したような環化反応の溶媒と同様のものが挙げられる。また、ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドのようなパーオキシド類；アソビスイソプロピロニトリルのようなアゾニトリル類；などが挙げられる。

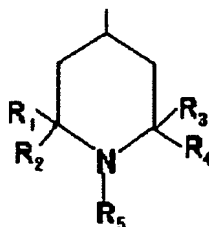
【0027】カルボキシル基変性重合体中の α 、 β -エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物の付加量は、通常 0.1~10 重量% である。好ましくは 0.2~8 重量%、より好ましくは 0.3~5 重量% である。

【0028】水酸基変性重合体の水酸基価は、通常 1~200 mg KOH/g であり、好ましくは 5~100 mg KOH/g、より好ましくは 8~80 mg KOH/g である。

【0029】(ピペリジル基を有する化合物 (C)) 本発明の組成物は、保存時の色相安定性を改善するために、2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物 (C) を含有せしめることが必須である。該化合物 (C) は安定剤としての機能を有するものであり、下記一般式で表わされる「2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基」を有しておれば、他の部分構造は限定されない。

【0030】

【化 1】



【0031】式中、R₁~R₄ は炭素数 1~4 のアルキル基であり、R₅ は水素または置換基をもつてもよい炭素数 1~8 のアルキル基もしくはアルコキシ基である。R₁~R₄ は、互に同一であっても相違してもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。R₅ の具体例として

は、水素およびメチル基、オクチル基などが挙げられるがメチル基が好ましい。上記式で表わされる 2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物としては分子量約 400~4,000 を有するものが知られており、その一部は市販されている。該ピペリジル基含有化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる (〔 〕 内は商品名 [いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製] である)。

【0032】(i) ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート [チヌビン 770]

(ii) ポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] [チマソルブ 944]

(iii) ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート [チヌビン 765]

(iv) ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート [チヌビン 144]

(v) コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン重縮合物 [チヌビン 622] (vi)

N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物 [チマソルブ 119]

(vii) ビス (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート [チヌビン 123]。

【0033】上記の中では、熱時の色相安定化の効果が顕著であることから、(iv) が好ましい。

【0034】本発明の組成物中に含有せしめるピペリジル基含有化合物 (C) の量は、環化物 (A) またはその変性重合体 (B) 100 重量部に対して、通常、0.01~5 重量部、好ましくは約 0.03~0.5 重量部である。

【0035】ピペリジル基含有化合物 (C) を本発明の組成物へ含有せしめるタイミングは、特に限定されず、環化反応時あるいは環化反応終了時、変性反応時あるいは変性反応終了時など製造過程であってよく、環化物 (A) や変性重合体 (B) に混合するものであってもよい。ピペリジル基含有化合物 (C) を含有せしめる方法としては、溶液状態の、あるいは加熱溶融された状態の、環化物 (A) またはその変性重合体 (B) に、ピペリジル基含有化合物 (C) を混合することで行える。

【0036】(フェノール系化合物 (D)) 本発明の組

成物は、保存時のゲル化を防止するために、ピペリジル基を有する化合物(C)に加えてさらにフェノール系化合物(D)を含有せしめることが好ましい。

【0037】これらフェノール系化合物はとくに限定するものでなく、モノフェノール化合物、ビス、トリス、ポリフェノール化合物、チオビスフェノール化合物等いずれも使用することができる。その具体例として、モノフェノール化合物としては、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-*o*-クロチルフェノール、ブチルヒドロキシフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、ブチル化オクチル化フェノール等があり、ビス、トリス、ポリフェノール化合物としては、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾール、2, 2'-メチレン-ビス-(6- α -メチル-ベンジル-p-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、変性ポリアルキル亜りん酸塩化多価フェノール等があり、チオビスフェノール化合物としては、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)等を挙げることができる。

【0038】また、トリアジン基を有するフェノール系化合物を用いることもでき、例えば、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン；1, 3, 5-トリス[(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル)メチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン；2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ))-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール；などが挙げられる。

【0039】これらの中でも、本発明の目的に好ましく用いられるフェノール化合物は、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾール、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ))-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールである。

【0040】なお、本明細書において、フェノール系化合物であって2, 2, 6, 6-テトラアルキル-4-ピペリジル基をも有する化合物は、前記ピペリジル基含有化合物(C)に分類される。このような化合物(C)を

用いる場合においても、保存時のゲル化を防止するためには、さらに上記フェノール系化合物(D)を含有せしめることが好ましい。

【0041】フェノール系化合物(D)を本発明の組成物へ含有せしめる方法、タイミングは、特に限定されず、上記したピペリジル基含有化合物(C)の場合と同様である。

【0042】また、フェノール系化合物(D)の組成物中の含有量は、通常、環化物(A)または変性重合体(B)100重量部に対して、0.01~5重量部を含有せしめることが好ましく、0.05~1重量部を含有させることがより好ましい。なお、フェノール系化合物(D)は、ピペリジル基含有化合物(C)に対して同量~10重量倍の比率で含有せしめるのが好ましい。

【0043】(重合体組成物)かくして得られる本発明の組成物の用途は、特に限定されるものでないが、成形品表面の少なくとも一部を被覆(コーティング)して、二次加工するために好ましく用いられる。かかるコーティング材の好ましい態様としてプライマー、塗料、インキが挙げられる。

【0044】プライマーは、成形品表面に他のコーティング材(例えば、一般的な塗料や接着剤)を塗布する際に用いる前処理剤である。プライマーは、バインダー樹脂および必要に応じて配合される添加剤を、溶媒に溶解または均一に分散させた組成物であり、バインダー樹脂として本発明の組成物を使用することにより、成形品表面と他のコーティング材との密着性を改良することができる。

【0045】プライマー組成物における本発明組成物の含有量は特に限定されないが、通常5~95重量%、好ましくは10~90重量%、より好ましくは15~80重量%である。該組成物においては、バインダー樹脂として本発明組成物を用いる以外に、例えば、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、塩素化オレフィン樹脂、シリコン系ゴム、アクリル系ゴムなど別種のバインダー樹脂を併用することができる。

【0046】かかるプライマーで前処理した成形品表面に施用する塗料や接着剤は特に限定されない。塗料としては、アクリル系塗料、ポリエステル系塗料、アルキッドメラミン系塗料、ポリウレタン系塗料、ポリエステルメラミン系塗料などが好ましい。接着剤としては、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリレート系瞬間接着剤などが好ましい。

【0047】塗料は、一般的に顔料、バインダー樹脂、溶媒および必要に応じて配合される各種の添加剤を含有する。バインダー樹脂として本発明の組成物を塗料に配合すると、顔料を強固に成形品表面に固定することができる。塗料中の本発明組成物の含有量は特に限定されないが、通常5~95重量%、好ましくは10~90重量

%、より好ましくは15～80重量%である。

【0048】インキは、一般的に色材、ビヒクルおよび必要に応じて配合される補助剤から構成される。本発明の組成物はインキ特にグラビアインキのビヒクルとして好適である。

【0049】ビヒクルは、色材を成形品表面に固定する機能を有する成分であり、一般的にポリマー成分および溶媒から構成されるが、本発明の組成物は、そのポリマー成分中に好ましくは5～100重量%、より好ましくは10～90重量%、特に好ましくは20～80重量%含有される。ビヒクルのポリマー成分としては、本発明の組成物以外に他の重合体を併用することができ、前述のプライマーにおいて別種のバインダー樹脂として例示したものが挙げられる。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。これらの例中の部および%は、特に断わりがない限り重量基準である。組成物の保存安定性の評価方法および使用した安定剤を次に示す。

【0051】(1) 組成物の色相試験

試料組成物をトルエンに20%濃度に溶解し、ガラス板に50 μ mの厚さに塗布後、室温にて1日間放置してテストピースを作製した。このテストピースを80℃のオーブン中に、20時間保持した後、ASTM D-1544-63Tに準拠して ΔYI 値を測定した。なお、 ΔYI 値が小さい程、色相安定性が優れる。

(2) 組成物のゲル化指標の測定

試料組成物を粉体のままガラス製容器に入れ、80℃のオーブン中に20時間保持した。その後、試料組成物をオーブンから取り出して室温まで放置冷却し、その0.1gをテトラヒドロフラン8mlに溶解して試験溶液を調製した。ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法(東ソー製、GC-8000)にて重量平均分子量および分子量分布を測定した。そして「重量平均分子量 \times 分子量分布/10,000」をゲル化指標(組成物のゲル化傾向の目安)とした。なお、ゲル化指標が小さい程、ゲルの発生が少なく、保存安定性に優れる。

【0052】(3) 色相試験に使用した化合物

化合物a:ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート(製品名チヌビン144、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

化合物b:ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート(混合物)(製品名チヌビン765、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

化合物c:2, 4-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン

(製品名スミライザーBHT、住友化学工業製)

【0053】(4) ゲル化指標の測定に使用したフェノール系化合物

化合物d:2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール(製品名イルガノックス565、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

化合物e:4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール(製品名イルガノックス1520L、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

【0054】(製造例1) 環化重合体A1の調製

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ポリイソブレン(シス-1, 4-構造イソブレン単位86%、トランス-1, 4-構造イソブレン単位12%、3, 4-構造イソブレン単位2%、重量平均分子量180,000)100部を10mm角に裁断し、トルエン1570部とともに仕込んだ。フラスコ内を窒素置換した後、オイルバスで85℃に加熱、攪拌してポリイソブレンをトルエンに溶解した。完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸3.9部を添加し、溶液を85℃に保ったまま攪拌を続けて環化反応を行った。5時間後、イオン交換水400部を投入して環化反応を停止した。30分間静置後、油層を分取した。この油層を400部のイオン交換水で3回洗浄した後、回転数300rpmで遠心分離して水分を除去した。さらに油層を130℃に加熱して水分を完全に除去して、環化重合体A1を得た。環化率は76%、重量平均分子量は12万であった。

【0055】(製造例2) カルボキシル基変性重合体B1の調製

製造例1で得た環化重合体A1の100部をトルエンに溶解し、攪拌しながら無水マレイン酸2.5部を5分かけて等速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応した後、該反応液をアセトン3000部に注入して析出物を回収した。これを減圧乾燥してカルボキシル基変性重合体B1を得た。無水マレイン酸の付加量は2.0重量%であった。

【0056】(製造例3) 水酸基変性重合体B2の調製
製造例1で得た環化重合体A1の100部をトルエンに溶解し、攪拌しながらメタクリル酸2-ヒドロキシエチル10.0部を5分かけて等速度で投入した。反応温度160℃で4時間、付加反応した後、該反応液をメタノール3000部に注入して析出物を回収した。これを減圧乾燥して水酸基変性重合体B2を得た。水酸基価は30mg KOH/gであった。

【0057】(実施例、比較例および対照例1～3) 組成物の色相試験

製造例1～3で得た環化重合体A1、変性重合体B1～B2のそれぞれ100部に対して、表1に示す化合物a、bまたはcを0.1部添加して組成物を調製し、色

相試験を行った。なお、化合物a、bは2，2，6，6-テトラアルキルピペリジル基を有する安定剤である（実施例1～3）。化合物cは該ピペリジル基を有しないフェノール系安定剤である（比較例1～3）。また、各化合物を添加しないで環化重合体A1、変性重合体B*

*1またはB2だけのブランクを設けた（対照例1～3）。測定したΔYI値を表1に示す。

【0058】

【表1】

	実施例1	比較例1	対照例1	実施例2	比較例2	対照例2	実施例3	比較例3	対照例3
重合体	環化重合体A1			変性重合体B1			変性重合体B2		
化合物	a	c	—	a	c	—	b	c	—
ΔYI値	1.1	1.8	2.4	1.4	2.0	2.6	1.6	2.2	2.5

【0059】表1に示すように、ブランクはもとより、従来一般的に安定剤として用いられてきたフェノール系化合物c（BHT）に比して、化合物a、bの色相安定化効果は顕著であった。

【0060】（実施例4～6、対照例4～5）組成物の色相試験およびゲル化指標測定製造例1～2で得た環化重合体A1、変性重合体B1の100部に対して、前記実施例1～2で使用したピペリジル基含有化合物aを

※0.1部加えた。さらに、表2に示すフェノール系化合物dまたはeを0.5部加えて組成物を調製し、それぞれの組成物についてΔYI値とゲル化指標を測定した（実施例4～5）。また、フェノール系化合物を添加しないブランクを設けた（対照例4～5）。測定結果を表2に示す。

【0061】

【表2】

	実施例4	実施例5	対照例4	実施例6	対照例5
重合体	環化重合体A1			変性重合体B1	
ピペリジル基含有化合物	a	a	a	a	a
フェノール系化合物	d	e	—	d	—
ΔYI値	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1
ゲル化指標	15	17	20	15	21

【0062】表2に示すように、2，2，6，6-テトラアルキルピペリジル基を有する化合物に加えて、フェノール系化合物を添加すると、環化共役ジエン重合体またはその変性重合体の色相安定性が改善されるのみならず、保存時のゲル化傾向も抑制できることが明らかとなった。

【0063】

【発明の効果】環化共役ジエン重合体（A）またはその変性重合体（B）に2，2，6，6-テトラアルキル-4-ピペリジル基を有する化合物（C）を含有させること★40

★とにより、保存時もしくは熱時の安定性、特に色相安定性が顕著に改善される。このため、例えば、各種コーティング材のバインダー等として用いたとき、着色料本来の色相を損なったり、透明材料に色がつくなど、色相面での悪影響を及ぼすことがない。さらに、フェノール系化合物（D）をも含ませることにより、ゲル化防止の面からも優れた保存安定性を有する組成物となる。この組成物は、貯蔵中にゲル化して使用時に均一に溶解もしくは溶融しない樹脂となるというようなこともない。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC111 EJ017 EJ027 EJ037
EJ047 EU076 EU187 GH00
GH01 GH02
4J100 AA03Q AA06Q AB02Q AB03Q
AS02P AS03P AS04P AS06P
AS07P CA01 CA04 CA31
HA08 HA39 HA61 HC11 HC29
HC30 JA01